

На правах рукописи

Орлова Анна Юрьевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ СУРЬМАСОДЕРЖАЩИХ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ Ag_5SbS_4 И CuPbSbS_3 МЕТОДОМ ЯКР**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2013

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Альтшулера
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент
Дуглав Александр Васильевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
кафедры минералогии и литологии Института
геологии и нефтегазовых технологий КФУ
Низамутдинов Назым Минсафович

доктор геолого-минералогических наук,
кандидат физико-математических наук, ведущий
научный сотрудник ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»
Гревцев Валерий Афанасьевич

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН

Защита состоится «21» июня 2013 года в 14:40 на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: 420008 г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского федерального университета.

Автореферат разослан «20» мая 2013 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д. ф.-м. н., профессор



Еремин М. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. К халькогенидам относят соединения серы, селена, теллура. В настоящее время исследования халькогенидов активно ведутся с привлечением различных методов. Это связано с большим многообразием их свойств, и, как следствие, постоянно растущей областью их применения [1]. Среди веществ этого класса встречаются полупроводники, пьезо- и сегнетоэлектрики, ионные проводники и др. Примеры практического приложения халькогенидов включают в себя фото- и термоэлектрические элементы, детекторы рентгеновского излучения, высокоомные резисторы для криоэлектроники.

Кроме того, многие халькогенидные минералы используются в добывающей промышленности как источники экономически важных элементов, таких, как серебро, золото, медь и др. Важной задачей для промышленности и геологоразведки становится максимально эффективное извлечение полезных элементов, что требует более совершенных методик поиска и диагностики минералов, а также обнаружения и изучения их тонких технологических свойств.

С точки зрения фундаментальной физики, халькогениды также представляются интересным объектом для исследований. Во-первых, во многих соединениях данного типа, как природных, так и искусственно синтезированных, прослеживаются различные фазовые переходы (пьезо- и сегнетоэлектрические, переходы в сверхпроводящее состояние), переходы в состояние с суперионной проводимостью. Во-вторых, понимание химического строения и особенностей структурных составляющих данных соединений позволяет проектировать и создавать материалы с разнообразными заданными свойствами.

Совокупность вышеизложенных фактов делает халькогениды интересным объектом для исследований, а всестороннее изучение их физических свойств и структурных особенностей – актуальной задачей для физики конденсированного состояния.

Данная работа посвящена исследованию методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) двух соединений сурьмасодержащих халькогенидов: стефанита Ag_5SbS_4 и бурнонита CuPbSbS_3 . Исследования ряда кристаллохимически родственных халькогенидов (прустита Ag_3AsS_3 , пираргирита Ag_3SbS_3 , стибнита Sb_2S_3 и других) показывают, что соединения данного класса демонстрируют наличие разнообразных фаз при низких температурах (соразмерных/несоразмерных, сегнетоэлектрических). Поскольку сегнетоэлектрические фазовые переходы носят характер слабых структурных превращений, для их обнаружения и идентификации требуются чувствительные методы. Метод ЯКР является одним из информативных методов в изучении локальной структуры твердого тела. Спектры ЯКР несут информацию о локальной электронной структуре, расположении атомов, явлениях порядок/беспорядок, фазовых переходах. Также с их помощью можно изучать внутреннюю динамику в твердых телах (диффузионные движения, колебания фрагментов решетки и т.д.).

Цель диссертационной работы состояла в экспериментальном исследовании особенностей кристаллической структуры и электронных свойств сурьмасодержащих халькогенидов с помощью метода ЯКР на ядрах сурьмы.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие природные образцы (минералы) сурьмасодержащих халькогенидов:

- 1) трехкомпонентный халькогенид – стефанит Ag_5SbS_4
- 2) четырехкомпонентный халькогенид – бурнонит CuPbSbS_3

На отдельных этапах выполнения работы были привлечены некоторые дополнительные методы: рентгеноструктурный анализ, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), комбинационная (рамановская) спектроскопия.

Научная новизна

1. В минерале стефанит Ag_5SbS_4 в диапазоне температур 4,2 – 395 К методом ЯКР на ядрах сурьмы экспериментально исследована кристаллическая структура и динамика решетки.

1.1. Из температурных зависимостей спектроскопических параметров (частоты, ширины линии ЯКР сурьмы и параметра асимметрии ГЭП) выявлено существование структурного фазового перехода при температуре 140 К.

1.2. Показано, что температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер сурьмы $^{121,123}\text{Sb}$ при $T > 270 \text{ K}$ описывается экспоненциальной зависимостью от температуры и объясняется диффузионным движением ионов серебра по кристаллу с энергией активации $0,29 \text{ эВ}$.

2. Методом ЯКР на ядрах сурьмы в диапазоне температур $20 - 295 \text{ K}$ экспериментально исследована кристаллическая структура и особенности электронного строения минерала бурнонит CuPbSbS_3 .

2.1. Впервые было проведено соотнесение спектральных линий ЯКР Sb двум кристаллохимическим позициям атомов Sb. Установлено, что координационные полиэдры, Sb(A)S_3 и Sb(B)S_3 , которые соответствуют двум неэквивалентным позициям сурьмы, имеют различную локальную симметрию. По данным ширины линий ЯКР сурьмы показано, что примеси, дефекты решетки имеют тенденцию к локализации в окрестности комплексов SbS_3 с бóльшим параметром асимметрии (Sb(B)S_3).

2.2. Показано, что температурная зависимость частоты ЯКР Sb определяется, главным образом, влиянием решеточных колебаний с частотой около 100 см^{-1} .

2.3. Экспериментально обнаружены косвенные спин-спиновые взаимодействия между ядрами Sb. Проведенные расчеты позволили оценить значение константы косвенного спин-спинового взаимодействия $J(\text{Sb-Sb})$ в CuPbSbS_3 , которая составила приблизительно $2,5 \text{ кГц}$.

Научная и практическая ценность работы состоит в получении новой информации об особенностях структуры и внутренней динамики кристаллической решетки исследованных соединений (Ag_5SbS_4 и CuPbSbS_3) в широком диапазоне температур.

Достоверность результатов работы определяется использованием надежного экспериментального оборудования и качественными образцами, протестированными методиками обработки результатов, воспроизводимостью результатов, а также сопоставлением результатов экспериментов с данными других исследований, полученными с использованием других методов.

На защиту выносятся следующие основные результаты:

1. На основе исследований температурных зависимостей

спектроскопических параметров ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в стефаните Ag_5SbS_4 при 140 К экспериментально обнаружен структурный фазовый переход.

2. Показано, что температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер сурьмы $^{121,123}\text{Sb}$ в Ag_5SbS_4 при $T > 270$ К может быть описана в рамках модели активационного процесса с энергией активации $E_a = 0,29$ эВ, который обусловлен диффузией ионов серебра по структуре кристалла.

3. Установлено, что в бурноните CuPbSbS_3 координационные полиэдры, Sb(A)S_3 и Sb(B)S_3 , соответствующие двум неэквивалентным позициям сурьмы, имеют различную локальную симметрию. Характерной особенностью кристаллической структуры является то, что дефекты решетки имеют тенденцию к локализации в окрестности комплексов Sb(B)S_3 , характеризующихся бóльшим параметром асимметрии.

4. Экспериментально обнаружены косвенные спин-спиновые взаимодействия между ядрами сурьмы. Проведена оценка величины константы косвенного спин-спинового взаимодействия $J(\text{Sb-Sb})$ в CuPbSbS_3 , которая составила 2,5 кГц.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XII и XV Международной школе-конференции «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложения» (Казань, 2009, 2012), Второй волжской региональной молодежной научной конференции «Радиофизические исследования природных сред и информационные системы». (Казань, 2009г.), Международном симпозиуме и летней школе «ЯМР в конденсированных средах» (Санкт-Петербург, 2010), Всероссийской молодёжной школе «Магнитный резонанс в химической и биологической физике» (Новосибирск, 2010), 7 Зимней молодёжной школе-конференции «Магнитный резонанс и его приложения» (Санкт-Петербург, 2010), Международной научно-практической конференции «XXXIX неделя науки СПбГПУ» (Санкт-Петербург, 2010), Всероссийской конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях» (Казань, 2011), XI Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КФУ «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2012), Итоговой научной конференции

Казанского Федерального Университета (Казань, 2009, 2010 и 2012 г).

Публикации

Основное содержание работы отражено в четырех научных публикациях, из них 2 статьи в рецензируемых российских журналах [A2, A3], 1 статья в электронном международном журнале [A4], 1 обзор в виде главы для международного книжного издания [A1]. Также результаты данной работы содержатся в материалах и тезисах вышеперечисленных конференций [A5-A14].

Личный вклад автора: участие в постановке задач и определении стратегии их решения, приготовление образцов для исследований, проведение экспериментальных исследований и обработка экспериментальных данных, анализ и интерпретация полученных данных, участие в написании статей.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка авторских работ и библиографии. Общий объем диссертации 117 страниц, включая 39 рисунков, 8 таблиц. Библиография включает 97 наименований на 9 страницах.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы и цель диссертации. Приводятся основные результаты диссертационной работы, формулируются положения, составляющие научную и практическую значимость проведенных исследований, кратко излагается содержание глав диссертационной работы.

Первая глава содержит литературный обзор по некоторым сурьмасодержащим халькогенидам: дано описание основных кристаллических структур, а также физических свойств халькогенидов, в которых основным структурообразующим элементом являются комплексы SbS_3 ; представлены основные результаты исследований этих материалов различными методами. Основной упор сделан на результаты, которые были получены при исследовании данных соединений методом ЯКР.

Во второй главе кратко изложены основные элементы теории ЯКР, приводится описание используемой в экспериментах аппаратуры: криогенного

оборудования и термометрии, импульсного ЯМР/ЯКР спектрометра-релаксометра, на котором были выполнены эксперименты по измерению спектров ЯКР, времен продольной и поперечной релаксации. Описана методика измерения спектров ЯКР, времен продольной и поперечной ядерной релаксации.

В третьей главе представлена методика расчета параметров релаксационных кривых для процессов спин-решеточной релаксации в ЯКР.

Вид релаксационной функции $U(t)$ для описания продольной намагниченности зависит от структуры расщепления ядерных уровней энергии. Для ядерного спина $I > 3/2$ за счет квадрупольных взаимодействий возникает система неэквидистантных уровней энергии, поэтому для характеристики процесса спин-решеточной релаксации нельзя ограничиться введением одной релаксационной константы. В этом случае релаксационная функция $U(t)$ представляется многоэкспоненциальной функцией вида $U(t) = \sum_m C_m e^{-\lambda_m t}$.

Расчет вида функции $U(t)$ (коэффициентов C_m и λ_m) сводится к решению кинетических уравнений для разности населенностей исследуемых уровней энергии. После того, как на систему наложено возмущение, населенности приходят к своему первоначальному состоянию (равновесию) согласно уравнению (1):

$$\frac{dp_m}{dt} = \sum_{n=-I}^I W_{mn} (p_n - p_m), \quad (1)$$

где p_m – отклонения населенности уровня m от его равновесного значения, W_{mn} – вероятность перехода с уровня m на уровень n . Вероятности переходов $W_{mn} = W_{nm}$ по принципу детального равновесия. Используя разницу населенностей $u_m = p_m - p_{m-1}$, запишем уравнение (1) в матричной форме для вектора \bar{u} [2]:

$$\frac{d\bar{u}}{dt} = -\hat{A} \cdot \bar{u} \quad (2)$$

\hat{A} называется релаксационной матрицей.

В этом случае решение имеет вид:

$$\bar{u}(t) = e^{-\hat{A}t} \cdot \bar{u}(0) \quad (3)$$

Релаксационный процесс в ЯКР может вызываться двумя причинами. Во-первых, механизм релаксации может быть обусловлен флуктуациями локального магнитного поля на исследуемом ядре (магнитная релаксация). Во-вторых, если ядра испытывают флуктуации градиента электрического поля, это приводит к квадрупольной релаксации. Для механизма магнитной релаксации возможны одноквантовые переходы ($m-n = \pm 1$), для квадрупольной релаксации – одноквантовые и двухквантовые ($m-n = \pm 1, \pm 2$). Вероятности релаксационных переходов для механизмов магнитной (W_{mn}^M) и квадрупольной (W_{mn}^{Q1} и W_{mn}^{Q2}) релаксации определяются по следующим формулам [2]:

$$W_{mn}^M = W_M \left(\left| \langle m | I_+ | n \rangle \right|^2 + \left| \langle m | I_- | n \rangle \right|^2 \right) \quad (4)$$

$$W_{mn}^{Q1} = W_1 \left(\left| \langle m | I_z I_+ + I_+ I_z | n \rangle \right|^2 + \left| \langle m | I_z I_- + I_- I_z | n \rangle \right|^2 \right) / (2I^2(2I^2 - 1)) \quad (5)$$

$$W_{mn}^{Q2} = W_2 \left(\left| \langle m | I_+^2 | n \rangle \right|^2 + \left| \langle m | I_-^2 | n \rangle \right|^2 \right) / (2I^2(2I^2 - 1)) \quad (6)$$

где W_M , W_1 , W_2 – вероятности соответствующих одноквантовых и двухквантовых переходов. В общем случае это параметры, которые сложно определить в эксперименте, они зависят от строения конкретного соединения.

Используя данные формулы и зная правило вычисления матричных элементов для оператора углового момента, можно найти вероятности релаксационных переходов и все элементы релаксационной матрицы A для любого значения ядерного спина I .

Решение уравнения (3) может быть записано в виде [2]:

$$u_m(t) = \sum_i \alpha_{mi} a_i e^{-\lambda_i t} \quad (7)$$

где λ_i – это $(I - 1/2)$ невырожденных собственных значений релаксационной матрицы \hat{A} , α_{mi} – соответствующие собственные вектора, $a_i = \sum_m \alpha_{im}^{-1} u_m(0)$; в последнем выражении $u_m(0)$ – начальные условия, α_{im}^{-1} – собственные вектора обратной матрицы A^{-1} . Начальные условия $\bar{u}(0)$ – это разности заселенностей соседних энергетических уровней после выведения системы спинов из равновесного состояния (воздействия радиочастотного импульса). Выбор начальных условий в нашем эксперименте подробно разобран в разделе 3.2.2.

В данной работе были рассчитаны параметры релаксационной функции для ядер ^{121}Sb ($I=5/2$) и ^{123}Sb ($I=7/2$). Отметим, что в нашем эксперименте с образцами Ag_5SbS_4 , CuPbSbS_3 реализуется механизм квадрупольной релаксации. Необходимо также заметить, что все вышеизложенные формулы были получены в предположении аксиальной симметрии градиента электрического кристаллического поля. Вообще говоря, следует учесть тот факт, что параметр асимметрии не равен нулю, и ввести соответствующие поправки. Это довольно трудоемкая задача, которая, как показано в [3], может быть решена методами численного моделирования. В нашем случае параметр асимметрии $\eta \sim 10\%$. Это небольшое отклонение от аксиальной симметрии, и мы полагаем, что допустимо использовать формулы для случая $\eta=0$.

Четвертая глава посвящена экспериментальному исследованию стефанита Ag_5SbS_4 методом ЯКР на ядрах $^{121,123}\text{Sb}$. Стефанит Ag_5SbS_4 – представитель сложных сульфоантимонидов серебра системы Ag-Sb-S . При комнатной температуре стефанит обладает элементарной ячейкой ромбической симметрии, соответствующей группе симметрии $\text{Cmc}2_1$. Параметры элементарной ячейки: $a=7,832 \text{ \AA}$, $b=12,458 \text{ \AA}$, $c=8,527 \text{ \AA}$, $Z=4$. Опорными элементами структуры являются колонки, составленные из пирамид SbS_3 (Рис. 1) и вытянутые вдоль оси c .

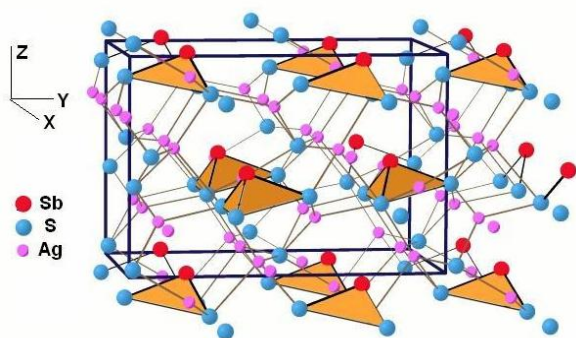


Рис. 1. Кристаллическая структура Ag_5SbS_4 .

Длины связей Sb-S в пирамидах: $2,451 \text{ \AA}$, $2,431 \text{ \AA}$, $2,431 \text{ \AA}$. Пирамиды SbS_3 соединены между собой посредством связей S-Ag-S ; атомы серебра локализованы между группами SbS_3 (в центрах ромбических каналов) [4].

В структуре стефанита можно выделить два типа атомов Ag (Ag1 и Ag2) в тетраэдрической координации (AgS_4) с различными расстояниями Ag-S и один тип Ag (Ag3), находящийся в тройной координации атомов S (AgS_3). Как особенность структуры отмечают большое число общих ребер у тетраэдров Ag-S . Атомы сурьмы занимают только одну позицию в кристалле. Группа симметрии стефанита $\text{Cmc}2_1$

принадлежит к одной из десяти полярных групп, которая характеризуется наличием полярной оси, что является необходимым условием для того, чтобы кристалл обладал сегнетоэлектрическими свойствами.

В разделе 4.5 приводятся основные экспериментальные результаты, полученные при исследовании стефанита Ag_5SbS_4 . Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в Ag_5SbS_4 состоит из пяти линий (2 линии для ^{121}Sb : переходы $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ и $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$, и 3 линии для ^{123}Sb : переходы $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$, $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$) и представлен на Рис. 2. Форма спектральных линий хорошо описывалась лоренцевой функцией. Результаты исследований температурных зависимостей частоты $\nu(T)$ и ширины линии $\Delta\nu(T)$ ЯКР ^{123}Sb (переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) представлен на Рис. 3.

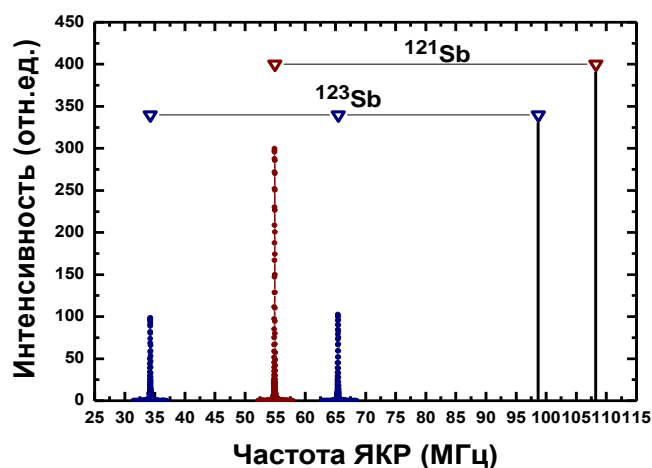


Рис. 2. Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в стефаните Ag_5SbS_4 .

Частота ЯКР уменьшается с повышением температуры без каких-либо скачков. Обращает на себя внимание перегиб на кривой $\nu(T)$ при $T = 140$ К. Ширина линии $\Delta\nu(^{123}\text{Sb})$ уменьшается при увеличении температуры, причем, начиная со 140 К, наблюдается особенно резкое сужение линии ЯКР. При температурах выше 250 К ширина линии практически не меняется. Были рассчитаны значения главных компонент тензора ГЭП V_{zz}, V_{yy}, V_{xx} , а также параметра асимметрии ГЭП η для ^{123}Sb в интервале от 4,2 до 395 К. На Рис.4 представлены температурные зависимости V_{xx} и η для ^{123}Sb .

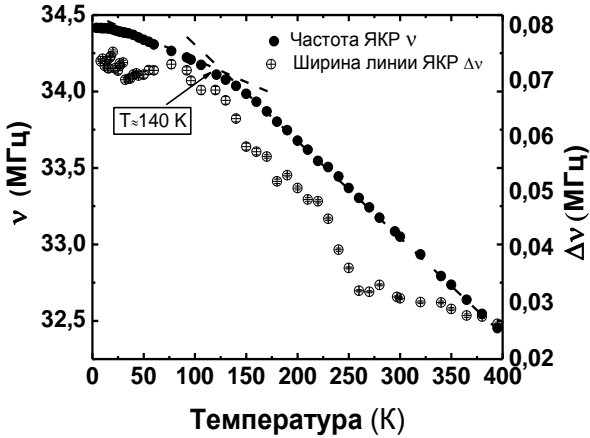


Рис. 3. Температурная зависимость частоты ЯКР ν $^{123}\text{Sb}(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2)$ и ширины линии $\Delta\nu$ на Ag_5SbS_4 .

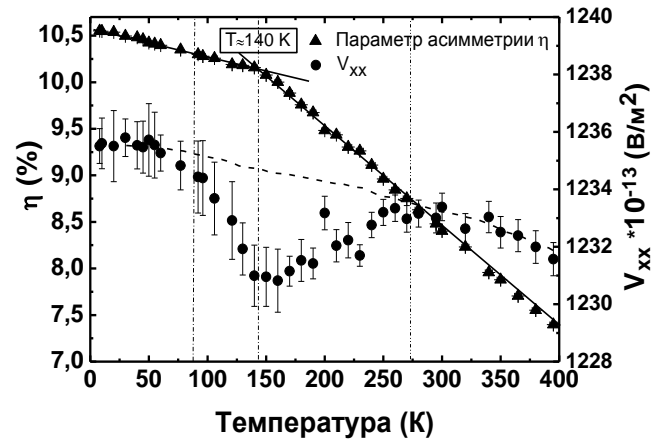


Рис. 4. Температурная зависимость параметра асимметрии η и компоненты V_{xx} тензора ГЭП на ^{123}Sb .

Обращает на себя внимание перегиб на кривой $\eta(T)$ при 140 К, а также особенности в поведении $V_{xx}(T)$ при 140 и 270 К. Пунктирная линия на Рис. 4 демонстрирует возможное поведение V_{xx} в отсутствие каких-либо эффектов при 140 и 270 К. Особенности поведения компоненты V_{xx} при 140 К коррелируют с изломом на кривой η , а также с данными для частоты ЯКР $\nu(T)$ и ширины линии $\Delta\nu(T)$.

Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации (СРР) $T_1^{-1}(^{123}\text{Sb})$ представлена на Рис. 5. Экспериментальные данные при температуре выше 20 К хорошо описываются следующим выражением:

$$T_1^{-1}(T) = \alpha T^2 + \beta \cdot \exp(-E_a/T), \quad (8)$$

где $\alpha = 0,020 \pm 0,003 \text{ K}^{-2}\text{s}^{-1}$, $\beta = 3,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, энергия активации $E_a \approx 3300 \pm 75 \text{ K}$ ($0,290 \pm 0,006 \text{ эВ}$).

Было установлено, что изотопическое отношение скоростей СРР для разных изотопов сурьмы $T_1^{-1}(^{121}\text{Sb})/T_1^{-1}(^{123}\text{Sb})$ приблизительно равно 1 во всем изученном диапазоне температур. Это указывает на квадрупольный механизм релаксации в Ag_5SbS_4 , т.е. ядра сурьмы испытывают флуктуации градиента электрического поля.

В разделе 4.6 приводится анализ экспериментальных результатов, их обсуждение и интерпретация. В Ag_5SbS_4 спектр ЯКР сурьмы состоит из пяти

линий во всем исследованном диапазоне температур 4,2 – 395 К, что соответствует единственному кристаллохимическому положению ядер Sb в элементарной ячейке.

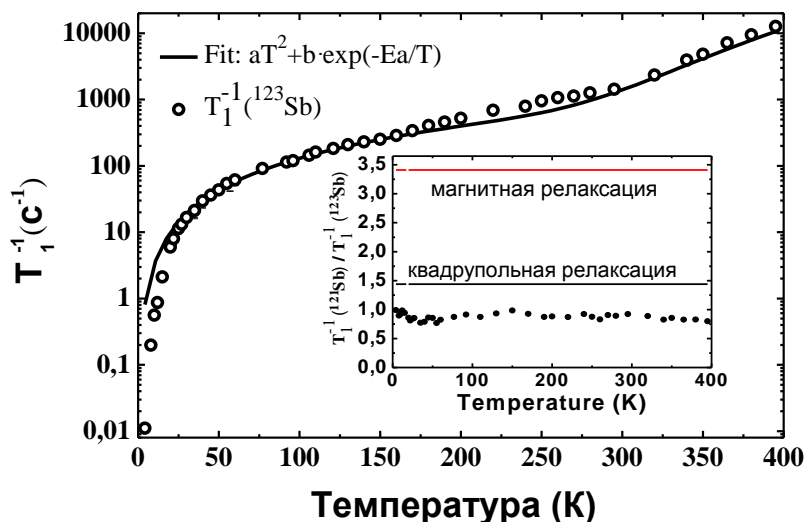


Рис. 5. Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации ^{123}Sb в Ag_5SbS_4 (переход $\pm 1/2 - \pm 3/2$). На вставке точки – экспериментальные значения $T_1^{-1}(^{121}\text{Sb})/T_1^{-1}(^{123}\text{Sb})$, сплошные линии – отношения $[\gamma(^{121}\text{Sb})/\gamma(^{123}\text{Sb})]^2$ для магнитного механизма и $\{[Q(^{121}\text{Sb})/Q(^{123}\text{Sb})] f(5/2)/f(7/2)\}^2$ для квадрупольного.

Отметим, что ширина линии $\Delta\nu$ в Ag_5SbS_4 (30 кГц при $T=295$ К) – это сравнительно небольшая величина для природного соединения, указывающая на высокую степень упорядоченности его структуры. Для сравнения, в близких по структуре соединениях, таких, как прустит Ag_3AsS_3 и пираргирит Ag_3SbS_3 , ширина линии ЯКР $\Delta\nu > 200$ кГц. Наблюдаемая ширина линий ЯКР сурьмы значительно превышает величину дипольной ширины (~ 1 кГц), откуда следует, что она обусловлена не дипольными взаимодействиями, а разбросом величины элементов тензора ГЭП кристалла.

Известно, что изломный характер кривых обычно свойственен структурным изменениям типа смещения, которые изменяют конфигурацию локального поля, но не изменяют симметрию [5]. В нашем случае аномалии проявляются в $\nu(T)$, V_{xx} и η . Поскольку параметр асимметрии η является очень чувствительным к изменению локального окружения исследуемого ядра, и

часто по нему судят о структурных переходах, то в нашем случае можно сделать вывод, что при $T=140$ К наблюдается структурный фазовый переход. Причиной аномалий в поведении V_{xx} и η может быть направленный объемный эффект, возникающий из-за выраженной склонности атомов Ag к двойной координации. В тетраэдрах AgS_4 стефанита атомы Ag смещены к одному из ребер так, что эффективная координация их соответствует 2+2. Поскольку суммарное силовое поле, создаваемое ионами Ag, сконцентрировано в слоях (сетках), перпендикулярных к колонкам пирамид SbS_3 , деформации происходят в плоскости XY. Эта тенденция усиливается по мере понижения температуры и становится критической при температурах 270 и 140 К (компонента V_{xx}). Направленность же (анизотропия) поля связана с позициями наиболее слабо связанных с серебром атомов серы в тетраэдрах. Отметим, что аналогичные структурные изменения типа смещения имеют место в родственных стефаниту соединениях – прустите Ag_3AsS_3 и пираргирите Ag_3SbS_3 , где с ними связывают сегнетоэлектрические свойства. Упомянутые выше смещения с изменением температуры, по-видимому, должны также приводить к изменению подвижности Ag. Поскольку при активации ионного движения происходит усреднение разброса ГЭП, спектральная линия ЯКР должна сужаться. Действительно, наблюдаются две особенности в зависимости $\Delta\nu(T)$: сужение линии ЯКР с повышением температуры и ступенчатый (каскадный) характер кривой $\Delta\nu(T)$. Первая особенность связана с быстрой диффузией ионов Ag, а вторая, вероятнее всего, с различной энергией активации перескоков ионов Ag в тетраэдрах AgS_4 . Можно предположить, что последовательность перескоков должна зависеть от прочности связей Ag–S. На третьей ступени (при $T>270$ К) диффузия приобретает лавинный характер, линия максимально сужается, ее ширина перестает зависеть от температуры и определяется, главным образом, неоднородностью ГЭП, связанной с различием в расстояниях Sb–S в соседних пирамидах. Более детальный анализ диффузии серебра может быть получен из данных спин-решеточной релаксации Sb.

В Ag_5SbS_4 при $20\text{ К} < T < 270\text{ К}$ $T_1^{-1} \sim T^2$, что характерно для двухфононных рамановских процессов релаксации. Выше 270 К появляется дополнительный

вклад $T_1^{-1} \sim \exp(-E_a/T)$, что отражает наличие внутренних движений с энергией активации $E_a \approx 0,29$ эВ. Примечательно, что в родственных стефаниту соединениях, таких, как пираргирит Ag_3SbS_3 и прустит Ag_3AsS_3 , в которых экспериментально обнаружена ионная проводимость серебра, энергия активации составила 0,4 и 0,42 эВ, соответственно [6]. Наличие внутренних движений в стефаните отражается также в температурной зависимости ширины линии, как указывалось выше. Внутренние движения в Ag_5SbS_4 обусловлены диффузией ионов серебра Ag по структуре кристалла. Этот вывод подтверждается также результатами других работ. Так, в работе [7] по данным измерений диамагнитной восприимчивости увеличение проводимости стефанита связывается с увеличением концентрации мобильных ионов серебра. В недавней работе [8] представлены теоретические оценки диффузионного движения ионов серебра в Ag_5SbS_4 , и предсказанное значение энергии активации для серебра равно 0,4 эВ. Эти данные находятся в хорошем согласии с полученным нами экспериментальным значением 0,29 эВ. Согласно [8], наиболее вероятный путь для движения ионов Ag – перескоки между положениями Ag1 и Ag2, которые формируют двумерную плоскую сеть из ионов Ag.

Пятая глава посвящена экспериментальному исследованию бурнонита CuPbSbS_3 методом ЯКР на ядрах $^{121,123}\text{Sb}$. По своему кристаллическому строению CuPbSbS_3 является соединением, структура которого схожа со структурой стибнита Sb_2S_3 , также он относится к соединениям сложных четырехкомпонентных халькогенидов типа ABCD_3 . Последние исследования полупроводниковых соединений типа CuABC_3 и AgABC_3 ($\text{A}=\text{Pb, Sn}$, $\text{B}=\text{Sb, As}$, $\text{C}=\text{S, Se}$) демонстрируют наличие у данных соединений сегнетоэлектрических свойств, а также пониженную температуру ионного переноса [9]. Получение детальных сведений об электронной структуре подобных соединений на микроскопическом уровне является ключевым фактором в их понимании и практическом использовании.

CuPbSbS_3 при комнатной температуре обладает элементарной ячейкой ромбической симметрии, соответствующей группе симметрии $\text{Pmn}2_1$.

Параметры элементарной ячейки: $a=8,160 \text{ \AA}$, $b=8,732 \text{ \AA}$, $c=7,815 \text{ \AA}$ $Z=4$. Структура CuPbSbS_3 (Рис. 6) может быть выведена из структуры стибнита Sb_2S_3 , если атомы Sb поочередно замещать атомами Sb и Pb, а тетраэдрические пустоты решетки заселять атомами Cu.

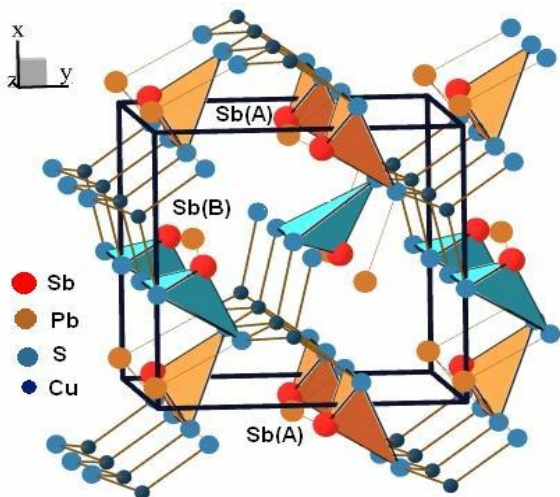


Рис. 6. Кристаллическая структура CuPbSbS_3 . Sb(A) и Sb(B) соответствуют двум неэквивалентным положениям сурьмы в элементарной ячейке.

Согласно рентгеноструктурным данным [10], атомы Sb в CuPbSbS_3 , как и в Sb_2S_3 , находятся в двух кристаллохимически неэквивалентных положениях (А и В, или 1 и 2), формируя зонтичные комплексы SbS_3 . Эти комплексы связаны друг с другом посредством атомов Cu.

Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в CuPbSbS_3 состоит из десяти линий и представлен на Рис. 7. Два набора по 5 линий $^{121,123}\text{Sb}$ соответствуют двум кристаллографически неэквивалентным позициям сурьмы Sb(A) и Sb(B), что соответствует рентгеноструктурным данным. Для каждой позиции наблюдается 5 линий: 2 линии для ^{121}Sb с ядерным спином $I=5/2$: переходы $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$, и 3 линии для ^{123}Sb со спином $I=7/2$: переходы $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$, $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$.

Установлено, что в CuPbSbS_3 имеется два типа пирамид с различной локальной симметрией: 1) Sb(A)S_3 , для которой $\eta_{\text{Sb(A)}}=0,5\%$, 2) Sb(B)S_3 , для которой $\eta_{\text{Sb(B)}}=21,8\%$. Отметим, что для ^{123}Sb (переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) ширина линии для позиции А $\Delta\nu_1(\text{Sb}_A)$ составляет 33 кГц, а для позиции В $\Delta\nu_2(\text{Sb}_B)$ – 210 кГц, в то время как для перехода $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ ширины линий соответствующих позиций практически одинаковы (60 и 62 кГц, соответственно). В результате анализа данных ширины линии для различных переходов показано, что различные примеси, дефекты решетки, приводящие к искажению структуры и вызывающие уширение линии, имеют тенденцию к локализации в окрестностях комплексов Sb(B)S_3 , т.е. комплексов с бóльшим параметром асимметрии. Такая «избирательность» типична для

низкосимметричных кристаллов, характеризующихся наличием нескольких неэквивалентных положений атомов в элементарной ячейке.

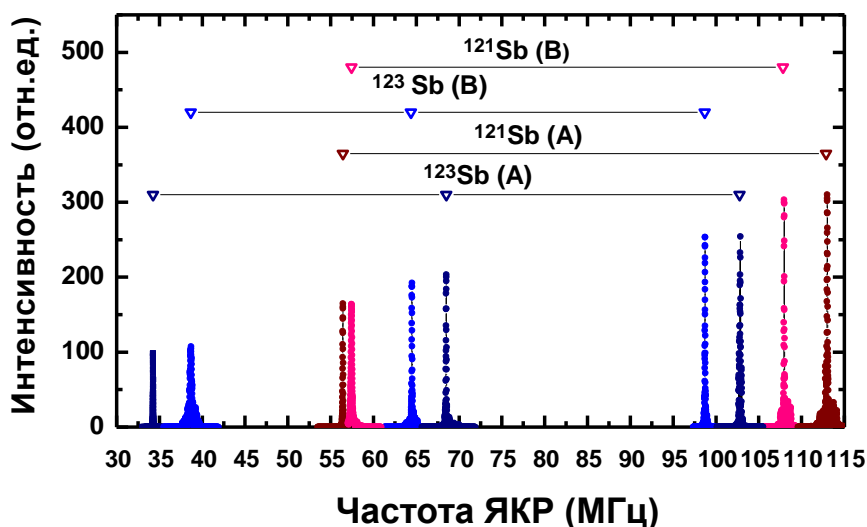


Рис. 7. Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в бурноните CuPbSbS_3 .

Степень искаженности координационных полиэдров выявляется из анализа соответствующих межатомных расстояний и валентных углов. Методами рентгеновской дифракции эти параметры не всегда определяются с желаемой точностью. Так, согласно данным работы [10], в CuPbSbS_3 оба зонтичных комплекса SbS_3 должны быть примерно одинаково искажены. По данным ЯКР, пирамида Sb(A)S_3 представляется почти симметричной ($\eta_{\text{Sb(A)}}=0,5\%$), в то время как пирамида Sb(B)S_3 заметно искажена ($\eta_{\text{Sb(B)}}=21,8\%$). Действительно, более поздние рентгеноструктурные исследования показали, что расстояния $\text{Sb} - \text{S}$ в одной пирамиде почти одинаковы (2,464 Å, 2,467 Å и 2,467 Å), а в другой — одна связь $\text{Sb} - \text{S}$ меньше двух других (2,438 Å, 2,463 Å и 2,463 Å) [11]. Разные длины связей $\text{Sb} - \text{S}$ в комплексе Sb(B)S_3 приводят к его большему искажению, что и фиксируется методом ЯКР посредством параметра асимметрии $\eta_{\text{Sb(B)}}=21,8\%$. Таким образом, данные ЯКР сурьмы и последние рентгеноструктурные исследования CuPbSbS_3 [11] находятся в хорошем согласии между собой. Данный анализ позволил провести соотнесение линий ЯКР двум кристаллохимическим позициям атомов Sb . Спектральные линии

ЯКР, соответствующие позиции Sb(A) с $\eta_{Sb(A)} = 0,5 \%$, отвечают позиции, обозначенной в работе [11] как позиция Sb(1), линии Sb(B) с $\eta_{Sb(B)} = 21,8 \%$ – Sb(2).

Результаты исследований температурных зависимостей частоты ЯКР $\nu(T)$ ^{123}Sb (переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) для положений Sb(A) и Sb(B), полученных нами в области температур 10 – 295 К, представлены на Рис. 8. По теории Байера, уменьшение частоты ЯКР с увеличением температуры объясняется усреднением ГЭП под воздействием тепловых колебаний кристаллической решетки, амплитуда которых возрастает при увеличении температуры. Для аппроксимации экспериментальных данных $\nu(T)$ мы применили формулу Кушиды-Байера (9) для одной моды колебаний с частотой ω :

$$\nu(T) = \nu_0 \left(1 - \frac{3\hbar}{4I\omega} \coth \left[\frac{\hbar\omega}{2kT} \right] \right), \quad \omega = \omega_0 (1 - gT) \quad (9)$$

I – средний момент инерции комплекса SbS_3 , ω_0 – предельное значение частоты ω (случай жесткой решетки), g – константа, учитывающая ангармонизм колебаний и зависящая от типа решеточных колебаний.

Были получены следующие параметры: $I = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, $g = (60 \pm 3) \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $\omega_0 = 94 \pm 17 \text{ см}^{-1}$ (для положения А) и $\omega_0 = 110 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (для положения В). Величина момента инерции по порядку величины совпадает с рассчитанным моментом инерции комплекса SbS_3 $I_{\text{расч}} = 3,5 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Исследуемый образец CuPbSbS_3 был изучен методом рамановской спектроскопии (спектроскопия комбинационного рассеяния) при комнатной температуре в лаборатории спектроскопии комбинационного рассеяния (КФУ). В спектре комбинационного рассеяния бурнонита наблюдаются полосы с частотами 109,39 и 89,96 см^{-1} . Можно утверждать, что колебания решетки с частотами около 100 см^{-1} оказывают основное влияние на температурную зависимость частоты ЯКР в бурноните.

Температурная зависимость скорости СРР $T_1^{-1}(^{123}\text{Sb})$ (переход $\pm 1/2 - \pm 3/2$) для обоих положений Sb представлена на Рис. 9. По соотношению $T_1^{-1}(^{121}\text{Sb})/T_1^{-1}(^{123}\text{Sb}) \approx 1,1$ для каждой из позиций Sb(A) и Sb(B) в CuPbSbS_3

установлено, что во всем изученном диапазоне температур релаксация осуществляется за счет флуктуаций ГЭП на ядрах сурьмы.

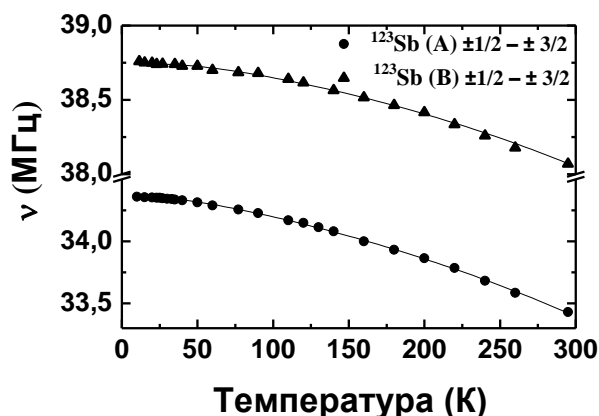


Рис. 8. Температурная зависимость частоты линии ЯКР $\nu(^{123}\text{Sb})$ в CuPbSbS_3 для положений Sb(A) и Sb(B) . Сплошные линии – аппроксимация выражением (9).

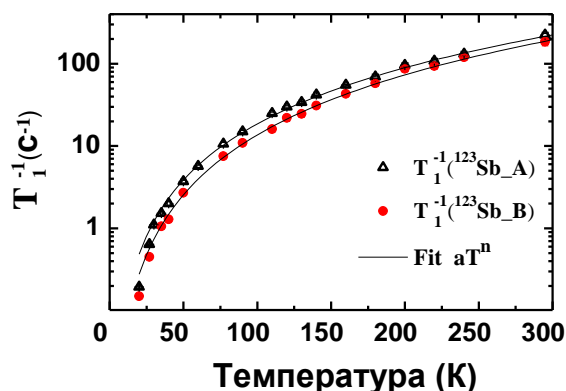


Рис. 9. Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации ^{123}Sb (переход $\pm 1/2 - \pm 3/2$). Сплошные линии – аппроксимация выражением $T_1^{-1} = \alpha T^n$.

Выше 40 К поведение CPP хорошо описывалось выражением $T_1^{-1} = \alpha T^n$ с параметрами $\alpha = (5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-2.3} \text{ c}^{-1}$, $n = 2,3 \pm 0,1$; что характерно для двухфононных рамановских процессов релаксации. Известно, что в стибните Sb_2S_3 , структурном аналоге бурнонита CuPbSbS_3 , значения $T_1^{-1}(300 \text{ K}) = 80 \text{ c}^{-1}$ для положения В в три раза меньше таковых для положения А (250 c^{-1}). Такое различие объясняется понижением амплитуды колебаний асимметричных комплексов Sb(B)S_3 из-за повышенной кратности связи (двоесвязности) $\text{Sb} - \text{S}$ [12]. Для бурнонита величины T_1^{-1} для двух положений атомов Sb примерно одинаковы и много меньше, чем в Sb_2S_3 . Совокупность данных указывает на схожий характер динамики комплексов Sb(A)S_3 и Sb(B)S_3 и означает, что связи $\text{Sb} - \text{S}$ в обоих видах комплексов SbS_3 бурнонита преимущественно одинарные. Более длинные времена релаксации в CuPbSbS_3 по сравнению с Sb_2S_3 обусловлены, по-видимому, снижением динамики решетки CuPbSbS_3 , вызванным присутствием в ней тяжелых атомов Cu и Pb .

Характерные для CuPbSbS_3 кривые спада поперечной намагниченности $M(2\tau)$ представлены на Рис. 10. Видно, что в эксперименте наблюдается

отклонение от обычного экспоненциального спада амплитуды сигнала спинового эха, описываемого формулой $M(2\tau) = M(0) \cdot \exp(-2\tau/T_2)$, где T_2 – время спин-спиновой релаксации. Спад поперечной намагниченности в CuPbSbS_3 имеет характерные осцилляции. Подобные осцилляции в огибающей сигнала спинового эха (ОСЭ) называют «медленными биениями». В результате фурье-преобразования данных Рис.10а были найдены частоты биений 3 и 15 кГц.

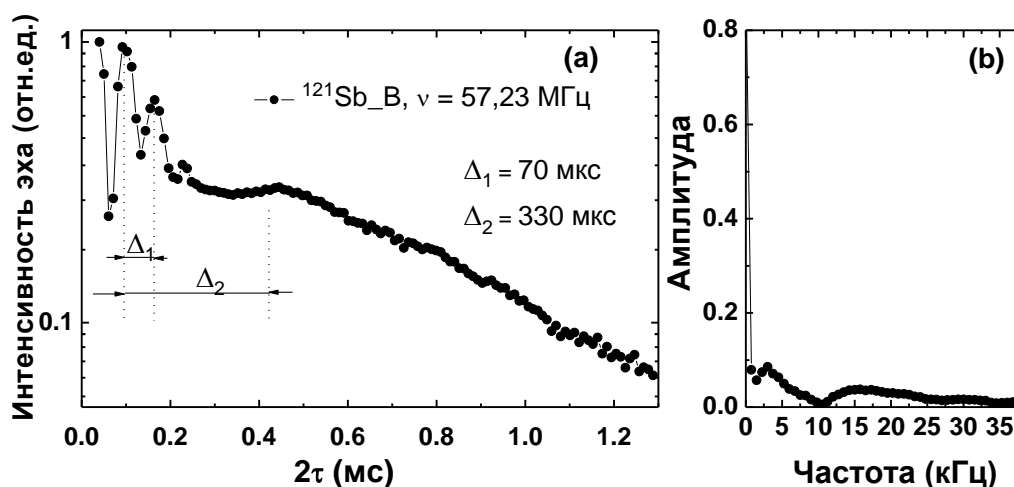


Рис. 10. а) Кривая спада сигнала спинового эха $M(2\tau)$ в CuPbSbS_3 для положения В ^{121}Sb (переход $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$) при $T=180$ К на частоте $f=57,23$ МГц. Выделяются 2 периода биений с $\Delta_1=70$ мкс и $\Delta_2=330$ мкс. б) Фурье-преобразование данных Рис.10а.

Нужно отметить, что медленные биения обнаружены и в ряде мышьяковых халькогенидов (As_2S_3 , As_2Se_3 , $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_z$). Для этих соединений осцилляции объясняются проявлением косвенных спин-спиновых взаимодействий (КССВ) между атомами ^{75}As [13-15]. Можно полагать, что и в бурноните биения в ОСЭ обязаны КССВ между атомами сурьмы.

Следуя методике, описанной в работе [16], были рассчитаны энергии гамильтониана для системы ЯКР с учетом КССВ для спинов ^{121}Sb ($I=5/2$) и ^{123}Sb ($I=7/2$). Проведена оценка величины константы косвенного спин-спинового взаимодействия в бурноните, по результатам которой $J(\text{Sb-Sb}) = 2,5 \pm 0,5$ кГц.

В настоящее время существует очень мало работ по изучению косвенных

спин-спиновых взаимодействий в твердых телах с участием сурьмы. Из литературы известно, что для твердого раствора SbF_6 константа КССВ $J(^{121}\text{Sb}-^{19}\text{F})=1,9$ кГц. Медленные биения были зафиксированы и в стибните Sb_2S_3 , структурном аналоге CuPbSbS_3 , однако их анализ авторами не проводится. Бурнонит CuPbSbS_3 является редким представителем сурьмасодержащих соединений, в которых экспериментально обнаружены КССВ. Поскольку константа J , описывающая КССВ, зависит от электронных аспектов образования химической связи, то подобные исследования имеют прямое отношение к изучению природы химической связи. Теоретические расчеты с использованием данных ЯКР о КССВ позволяют судить об особенностях химических связей (в частности, sp- и d-гибридизации), что было сделано, например, для простых соединений I_2 и Br_2 . Подобные расчеты для бурнонита и ряда других представителей семейства халькогенидов CuABC_3 и AgABC_3 и сравнение их результатов с полученными данными ЯКР позволят сделать следующий шаг в понимании полезных электронных свойств этих материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование двух образцов природных сурьмасодержащих халькогенидов, стефанита Ag_5SbS_4 и бурнонита CuPbSbS_3 , методом ЯКР на ядрах $^{121,123}\text{Sb}$.

Результаты работы, полученные при исследовании стефанита Ag_5SbS_4 , могут быть кратко сформулированы следующим образом:

1. Экспериментально изучены спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в природном образце стефанита Ag_5SbS_4 . Впервые проведены подробные исследования температурных зависимостей частоты ЯКР и ширины линии ЯКР ядер сурьмы, скорости ядерной спин-решеточной релаксации ядер сурьмы в диапазоне температур 4,2 - 395 К. Из анализа спектров ЯКР ^{123}Sb определены значения главных компонент тензора ГЭП, а также параметра асимметрии тензора ГЭП на ^{123}Sb в Ag_5SbS_4 .

2. В Ag_5SbS_4 по температурной зависимости частоты и ширины линии ЯКР ядер сурьмы, а также параметра асимметрии тензора ГЭП обнаружен структурный фазовый переход при 140 К.
3. Установлено, что спин-решеточная релаксация имеет квадрупольный характер, т.е. обусловлена флуктуациями тензора ГЭП на ядрах сурьмы во всем изученном диапазоне температур. Показано, что температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер сурьмы при $T > 270$ К может быть описана в рамках модели активационного процесса с энергией активации $E_a = 0,29$ эВ, который обусловлен диффузией ионов серебра по структуре кристалла, что подтверждается независимыми теоретическими оценками.

Результаты работы, полученные при исследовании бурнонита CuPbSbS_3 , могут быть кратко сформулированы следующим образом:

4. Экспериментально изучены спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в природном образце бурнонита CuPbSbS_3 . Установлено соответствие линий сигналов ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ двум кристаллографически неэквивалентным позициям Sb в бурноните. Анализ данных ширины линии ЯКР Sb показал, что координационные полиэдры, Sb(A)S_3 и Sb(B)S_3 , соответствующие двум неэквивалентным позициям сурьмы, имеют различную локальную симметрию. Установлено, что различные примеси, дефекты решетки имеют тенденцию к локализации в окрестности комплексов Sb(B)S_3 , характеризующихся бóльшим параметром асимметрии.
5. Проведены подробные исследования температурных зависимостей частоты ЯКР и ширины линии ЯКР ядер сурьмы, скорости спин-решеточной релаксации ядер сурьмы в CuPbSbS_3 в диапазоне температур 20 - 295 К. Показано, что температурная зависимость частоты ЯКР ядер

сурьмы определяется, главным образом, влиянием решеточных колебаний с частотой около 100 см^{-1} .

6. По кривым спада сигналов спинового эха в CuPbSbS_3 экспериментально обнаружены косвенные спин-спиновые взаимодействия между ядрами сурьмы. Проведена оценка величины константы косвенного спин-спинового взаимодействия $J(\text{Sb-Sb})$ в CuPbSbS_3 , которая составила приблизительно 2,5 кГц.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

[A1] Determination of the Local Crystal-Chemical Features of Complex Chalcogenides by Copper, Antimony, and Arsenic NQR / R.R. Gainov, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov, A.Yu. Orlova, I.A. Evlampiev, N.N. Mozgova, and R.R. Khasanov // Superconductor / Ed. A.M. Luiz. – Rijeka, Shanghai : InTech, 2010. – Ch. 17. – P. 327-344. – ISBN 978-953-307-107-7.

[A2] Строение и транспортные свойства стефанита (Ag_5SbS_4) по данным ядерного квадрупольного резонанса сурьмы / А.Ю. Орлова, Р.Р. Гайнов, А.В. Дуглав, И.Н. Пеньков, Э.А. Королев // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2012. – V. 96. – P. 407-412.

[A3] Электронная структура и косвенные спин-спиновые взаимодействия в бурноните (CuPbSbS_3) по данным ЯКР сурьмы / А.Ю. Орлова, Р.Р. Гайнов, А.В. Дуглав, И.Н. Пеньков // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2013. – V. 97. – P. 479-484.

[A4] A novel data on Ag_5SbS_4 and CuPbSbS_3 probed by antimony NQR spectroscopy / A.Yu. Orlova, R.R. Gainov, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov // Magnetic Resonance in Solids (Electronic Journal.). – 2013. – V. 15. – P. 1-7.

[A5] Contribution of NQR spectroscopy in studies of some complex sulfidies / R.R. Gainov, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov, I.A. Evlampiev, A.Yu. Orlova // Abstracts of International Conference EUROMAR 2008, July 6-July 11, 2008. Saint Petersburg, Russia. – P. 58.

- [A6] Метод ЯКР в исследование физических свойств и структуры стефанита / А.Ю. Орлова // Сборник тезисов итоговой научно-образовательной конференции студентов Казанского Государственного Университета (2009), Казанский Государственный Университет, Казань, Россия. – С. 55.
- [A7] Antimony NQR studies of stephanite / A.Yu. Orlova, R.R. Gainov, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov // Abstracts of XII International Young Scientists School "Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications" / Kazan, Russia, October 5-October 9, 2009. – P. 187.
- [A8] Исследование стефанита Ag_5SbS_4 методом ЯКР Sb / А.Ю. Орлова, Р.Р. Гайнов, А.В. Дуглав, И.Н. Пеньков // Сборник тезисов 2-й волжской региональной молодежной научной конференции «Радиофизические исследования природных сред и информационные процессы» (11.12.2009-12.12.2009), Казанский Государственный Университет (филиал), Зеленодольск, Россия. – С. 95.
- [A9] Antimony NQR study of the local structure in stephanite / A.Yu. Orlova, R.R. Gainov, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov // Abstracts of International Symposium and Summer School in Saint Petersburg "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter," June 28-July 2, 2010. – Saint Petersburg, 2010. – P. 102.
- [A10] Метод ядерного квадрупольного резонанса в изучении стефанита / А.Ю. Орлова, Р.Р. Гайнов, А.В. Дуглав, И.Н. Пеньков // Программа и тезисы докладов Всероссийская молодежная школа с международным участием «Магнитный резонанс в химической и биологической физике» (06.09.2010-10.09.2010), Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск. – С. 55.
- [A11] Исследование физических свойств и структуры сурьмасодержащих халькогенидов методом ЯКР / А.Ю. Орлова, Р.Р. Гайнов, А.В. Дуглав, И.Н. Пеньков // Сборник тезисов Международной науно-практической конференции «XXXIX неделя науки СПбГПУ» (06.12.2010-11.12.2010), Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет, Санкт-Петербург. – С. 220.
- [A12] Исследование физических свойств и структуры сурьмасодержащих халькогенидов методом ЯКР / А.Ю. Орлова, Р.Р. Гайнов, А.В. Дуглав, И.Н. Пеньков // Сборник тезисов 7-ой Зимней Молодежной Школы-Конференции «Магнитный резонанс и его приложения» (29.11.2010 – 4.12.2010), Санкт-

Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург. – С. 104.

[A13] Исследование бурнонита методом ЯКР сурьмы / А.Ю. Орлова, Р.Р. Гайнов, А.В. Дуглав, И.Н. Пеньков // XI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КФУ «Материалы и технологии XXI века» : Тезисы конф. – Казань, 2012. – С. 101.

[A14] Investigations of antimony-containing chalcogenides Ag_5SbS_4 and CuPbSbS_3 by Sb NQR spectroscopy / A.Yu. Orlova, R.R. Gainov, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov // Abstracts of XV International Young Scientists School "Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications," Kazan, Russia, October 22-October 26, 2012. – P. 71.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Progress in sulfosalt research / H. Dittrich, A. Stadler, D. Topa, H. J. Schimper, A. Basch // *Physica Status Solidi A*. – 2009. – V. 206. – P. 1034-1041.
2. MacLaughlin, D. E. Nuclear Spin-Lattice relaxation in Pure and Impure Indium. I. Normal State / D.E. MacLaughlin, J.D. Williamson, J. Butterworth // *Physical Review B*. – 1971. – Vol. 4. – P. 60-70.
3. Chepin, J. Magnetic spin-lattice relaxation in nuclear quadrupole resonance: the $\eta \neq 0$ case / J. Chepin, H. Ross // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1991. – Vol. 3. – P. 8103-8112.
4. Ribár, B. Die Kristallstruktur von Stephanit, $[\text{SbS}_3|\text{S}|\text{Ag}_5\text{III}]$ / B. Ribár, W. Nowacki // *Acta Crystallographica B*. – 1970. – V. 26. – P. 201-207.
5. Rigamonti, A. NMR-NQR studies of structural phase transitions / A. Rigamonti // *Advances in Physics*. – 1984. – V. 33. – P. 115-191.
6. Schonau, K. A. High-temperature phase transitions, dielectric relaxation, and ionic mobility of proustite / K.A. Schonau, S.T. Redfern // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 92. – P. 7415-7424.
7. Butsko, N. I. Some physical properties of stephanite in the phase transition region / N.I. Butsko, I.D. Zhezhnich, M.M. Pirogova // *Russian Physics Journal*. Springer New York. – 1973. – Vol. 16. – P. 223-224.

8. Leitzl M. Preferred ion diffusion pathways and activation energies for Ag in the crystal structure of stephanite, Ag_5SbS_4 / M. Leitzl, A. Pfitzner, L. Bindi // Mineralogical Magazine. – 2009. – V. 73. – P. 17-26.
9. Электрические свойства твердых электролитов с общей формулой ABCD_3 ($\text{A} = \text{Ag, Cu}$; $\text{B} = \text{Pb, Sn}$; $\text{C} = \text{As, Sb}$; $\text{D} = \text{S, Se}$) / О.Л. Хейфец, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – С. 90-96.
10. Edenharter, A. Verfeinerung der Kristallstruktur von Bournonit $[(\text{SbS}_3)_2|\text{Cu}_2\text{IVPbVIIPbVIII}]$ und von Seligmannit $[(\text{AsS}_3)_2|\text{Cu}_2\text{IVPbVIIPbVIII}]$ / A. Edenharter, W. Nowacki, Y. Takéuchi // Zeitschrift für Kristallographie. – 1970. – B. 131. – S. 397-417.
11. Kharbush, S. Contribution to the crystal structures of tennantite and bournonite / S. Kharbush, G. Giester, A. Beran // Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen. – 2010. – B. 187. – S. 159-166.
12. Температурная зависимость спектра ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в Sb_2S_3 / Р.С. Абдуллин, И.Н. Пеньков, Н.М. Низамутдинов, И. Григас, И.А. Сафин // Физика твердого тела. – 1977. – Т. 19. – С. 2632-2636.
13. Indirect (J) coupling of inequivalent As^{75} nuclei in crystalline As_2Se_3 and As_2S_3 / J. Whitaker, E. Ahn, P. Hari, G. A. Williams, P. C. Taylor // Journal of Chemical Physics. – 2003. – V. 119. – P. 8519-8525.
14. Evidence of indirect spin-spin coupling in crystalline and glassy As–chalcogen compounds / E. Ahn, P. Hari, J. Whitaker, [et al.] // Journal of non-crystalline solids. – 2003. – V. 326. – P. 64-67.
15. Mammadov, E. ^{75}As NMR relaxation in glassy Ge–As–Se / E. Mammadov, P.C. Taylor, A. Reyes // Physica Status Solidi A. – 2010. – V. 207. – P. 635-638.
16. Kojima, S. Structure of Nuclear Quadrupole Resonance Line / S. Kojima // Journal of the Physical Society of Japan. – 1957. – V. 12. – P. 1225-1231.